

Über Reaktionen und Derivate der Hydrazin-Sulfosäuren

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
HERMANN TISCHER
aus Nürnberg

1956

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1956
Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. A. Meuwesen
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Über Hydrazin-iso-disulfonate, Hydrazintri- und -tetrasulfonat¹⁾

Von ALWIN MEUWSEN und HERMANN TISCHER²⁾

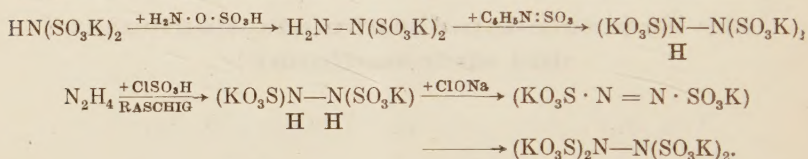


¹⁾ Vorgetragen Chemikertreffen Salzburg 1956.

²⁾ Auszug aus der Dissertation HERMANN TISCHER, Erlangen 1956.

Inhaltsübersicht

Obige Verbindungen wurden im Sinne folgender Umsetzungen gewonnen:



Mittels Kationenaustauscher wurden auch die Na- und NH_4 -Salze, durch Fällung die schwerlöslichen Ba-hydrazindi- und -tetrasulfonate gewonnen.

$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ liefert mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ farbloses $[\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})(\text{SO}_3)]_2\text{Hg}_2^{\text{I}}$, dagegen $(\text{KO}_3\text{S})\text{NH}-\text{NH}(\text{SO}_3\text{K})$ eine unbeständige, gelbe Fällung. Die symmetrische Verbindung reduziert $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ rasch, asymmetrisches Hydrazin-iso-disulfonat hingegen nicht. Endlich wird nur dieses durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ in Hydrazin-trisulfonat überführt, dessen Hydrolyse charakteristisch ist.

Durch geeignete Oxydation von symmetrischem Hydrazin-disulfonat entsteht über das gelbe, unbeständige, 1925 von KONRAD und PELLENS isolierte Kalium-azo-disulfonat in verwickelter Reaktion sehr stabiles Hydrazin-tetrasulfonat. Es reduziert nicht mehr und wird von 2 n KOH nicht angegriffen. Die alkalische Hydrolyse der übrigen Hydrazin-sulfonate wurde untersucht; im sauren Milieu liefern sie alle quantitativ N_2H_5^+ -Salze.

Vom Ammoniak und Hydroxylamin sind alle theoretisch möglichen Sulfosäuren als Sulfonate bekannt; von den zugrunde liegenden freien Säuren sind nur $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ beständige Verbindungen. Das ihnen beim Hydrazin entsprechende $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ ist bekannt, darüber hinaus sind nur symmetrische Hydrazin-disulfonate $\text{MeO}_3\text{S}\cdot\text{NH}-\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{Me}$ dargestellt worden³⁾. Es fehlt die isomere asymmetrische Verbindung und ebenso die Kenntnis von einem Hydrazintri-

³⁾ R. STOLLÉ, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 799 (1899); R. STOLLÉ u. K. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4523 (1904); W. TRAUBE u. A. VOCKERODT, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 938 (1914); F. RASCHIG, Schwefel- u. Stickstoffstudien Leipzig-Berlin S. 199 (1924); P. BAUMGARTEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1976 (1926).

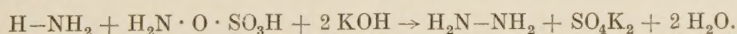
oder -tetrasulfonat. Als RASCHIG⁴⁾ dies durch Oxydation von Imidodisulfonat, $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$, mit NaOCl zu erhalten versuchte, wurde $\text{ClN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ gewonnen.

Um diese Lücke zu schließen, verbesserten wir erst das zeitraubende Verfahren zur Gewinnung von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, das über ihr Bariumsalz führt. Wir fanden, daß diese Zwischenstufe sich umgehen läßt, wenn man nach Ablauf der N_2H_4 -Sulfonierung mit N-Pyridiniumsulfonsäure-Anhydrid $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ nach BAUMGARTEN die Lösung des erzeugten $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{HN}_2\text{H}_4$ gleich mit Eisessig fällt. So gewinnt man rasch reine $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ in etwa 85 % Ausbeute.

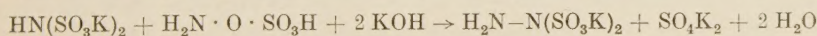
Von ihr ausgehend konnten die Alkali- und Erdalkali-salze durch Neutralisation mit den entsprechenden Basen und nachfolgende Methanol-Fällung bequem gewonnen werden. Aus dem Ba-Salz und Metallsulfat wurden neu die beständigen Hydrazinmonosulfonate des Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co und Ni kristallin erhalten. Das Mg-Salz enthält $6\text{H}_2\text{O}$, die übrigen kristallisieren mit $4\text{H}_2\text{O}$; das aus PbO und $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ hergestellte Bleisalz ist wasserfrei.

Analog der nach BAUMGARTEN⁵⁾ zum Imido-disulfonat führenden Reaktion $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ entstand auch beim trocknen Erhitzen auf $110-130^\circ$ von $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$, $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{NH}_4$ in etwa 80 % Ausbeute Hydrazin-disulfonat, das als nur mäßig lösliches $\text{KO}_3\text{S} \cdot \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, H_2O isoliert wurde. An Stelle der freien Säure läßt sich gleich gut auch $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ als Sulfonierungsmittel verwenden. Doch schlugen alle Versuche fehl, mehr als zwei Sulfogruppen einzuführen, auch wenn symmetrisches Hydrazin-disulfonat als Ausgangsmaterial verwandt wurde. Es schien nicht möglich, eine weitere Sulfonierung des bereits mit einer Sulfogruppe besetzten Hydrazin-Stickstoffs zu erzwingen, um Hydrazin-trisulfonat zu gewinnen.

Der Gedanke lag nahe, solche Versuche mit dem noch unbekannten asymmetrischen Hydrazin-disulfonat, $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{Me})_2$, zu unternehmen. Nach SOMMER⁶⁾ kann man mit Hilfe der von ihm dargestellten Hydroxylamin-O-sulfosäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, Ammoniak und Amine amidieren, wobei intermediär HN -Radikale wirksam sind:



Bei der Übertragung dieser Reaktion auf Imino-disulfonat



⁴⁾ F. RASCHIG, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 1 (1925).

⁵⁾ P. BAUMGARTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1937 (1936).

⁶⁾ F. SOMMER, O. F. SCHULZ u. M. NASSAU, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 142 (1925).

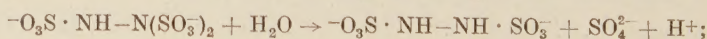
wurde tatsächlich asymmetrisches Hydrazin-disulfonat oder Hydrazin-iso-disulfonat mit etwa 50 % Ausbeute erstmals gewonnen. Einhalten niedriger Temperatur und geringe Alkalität scheinen für eine gute Ausbeute wesentlich zu sein. Eine im Gang befindliche Untersuchung ist mit der Klärung dieser Verhältnisse beschäftigt.

Aus $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ wurden mittels Kationenaustauscher die gleichfalls wasserfrei kristallisierenden Na- und NH_4 -Salze hergestellt. Die Umsetzung des K-Salzes mit Ba-acetat führte zum schwerlöslichen $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, $2\text{H}_2\text{O}$, aus dem sich mit Na- oder NH_4 -sulfat ebenfalls das wasserfreie Na- bzw. NH_4 -hydrazin-iso-disulfonat gewinnen läßt. Erhitzt man $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ zum Schmelzen, so tritt bei 150° neben teilweiser Zersetzung Umlagerung in die symmetrische Verbindung ein, die als $\text{KO}_3\text{S} \cdot \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, H_2O isoliert wurde.

Alle Hydrazin-iso-disulfonate liefern wie die entsprechenden symmetrischen Verbindungen bei saurer Hydrolyse quantitativ N_2H_5^+ -Salz, ein Beweis, daß $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ durch $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ tatsächlich in ein Hydrazinderivat überführt worden ist. K-, Na- und NH_4 -hydrazin-isodisulfonat kristallisieren im Gegensatz zu ihren Isomeren wasserfrei. Die löslichen Salze der beiden Verbindungsreihen lassen sich mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ unterscheiden: Symmetrische Hydrazin-disulfonate geben damit eine unbeständige gelbe Fällung, während die asymmetrischen Verbindungen farbloses, kristallines $[\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})(\text{SO}_3)]_2\text{Hg}_2^1$ erzeugen. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ wird von den Iso-Verbindungen selbst beim Erwärmen kaum reduziert, während $\text{O}_3\text{S} \cdot \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{SO}_3^-$ schon in der Kälte rasch Ag abscheidet.

Endlich ließ sich im Gegensatz zur symmetrischen Verbindung das Iso-disulfonat, $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{Me})_2$, wie erwartet, in Hydrazin-trisulfonat $\text{MeSO}_3\text{NH} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{Me})_2$ überführen. Die Reaktion gelingt mit völlig trockenem $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ bei etwa 130° . Wie im Versuchsteil beschrieben, wurde mit konz. K-acetat-Lösung in etwa 25proz. Ausbeute schwerlösliches $\text{KO}_3\text{S} \cdot \text{NH}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, H_2O gefällt, wobei überraschenderweise auch 0,1–0,2 g $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, H_2O erhalten wurde. Damit waren grundsätzlich sämtliche möglichen Sulfonierungsstufen des Hydrazins bekannt. Die schmale Ausbeute an Hydrazin-trisulfonat ist durch thermische Umlagerung von Hydrazin-isodisulfonat in die symmetrische Verbindung und Zersetzungs Vorgänge bedingt.

Charakteristisch für Hydrazin-trisulfonat ist seine besonders leichte Hydrolyse. Die erst neutrale wäßrige Lösung wird bald sauer:

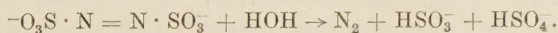


nur aus 0,5proz. KOH-Lösung läßt sich Trisulfonat umkristallisieren. Die reine Verbindung liefert mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ keine gelbe Fällung. Ihre schwach ammoniakalische Lösung gab mit NH_4^+ -gesättigtem Permutit das wasserfreie, leicht lösliche $\text{NH}_4\text{O}_3\text{S} \cdot \text{NH}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$. In ihm glaubten wir eine Verbindung zu besitzen, die bei weiterer Sulfonierung mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ bessere Ausbeuten an Hydrazin-tetrasulfonat liefern würde. Die Hoffnung trog, merkwürdigerweise fiel das schwerlösliche $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, H_2O nur mit 1 % Ausbeute an.

Erst die Untersuchung der Hydrolyse der neuen Hydrazin-sulfonate führte zur Klärung dieser Verhältnisse. Im sauren Milieu, besonders schnell in der Wärme, werden sämtliche am Hydrazin-Stickstoff befindlichen Sulfogruppen als Sulfat abgespalten und quantitativ N_2H_5^+ -Salz erzeugt. Heiße 2 n KOH greift Hydrazin-tetrasulfonat nicht an und liefert mit $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{Me}$ nur sehr wenig Sulfat. Hingegen beobachtete bereits RASCHIG, daß die Umsetzung $-\text{O}_3\text{S} \cdot \text{NH}-\text{NHSO}_3^- + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{SO}_3^{2-} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ rasch und quantitativ verläuft. Wir konnten dies bestätigen und fanden weiter, daß $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3^-)_2$ zwar die gleichen Endstoffe liefert, jedoch ungleich langsamer als die symmetrische Verbindung.

Überraschend war der Verlauf der alkalischen Hydrolyse von Hydrazin-trisulfonat. Bei ihm allein tritt dabei eine vorübergehende Gelbfärbung der vor- und nachher wieder farblosen Lösung auf. In ihr befinden sich wechselnde Mengen von Sulfat und Sulfat, darüber hinaus Dithionat, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, und wiederum wenig Hydrazin-tetrasulfonat!

Die vorübergehende Gelbfärbung ist wohl folgender Reaktion zuzuschreiben: $-\text{O}_3\text{S} \cdot \text{NH}-\text{N}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{OH}^- \rightarrow -\text{O}_3\text{S} \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{SO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, wobei gelbes, unbeständiges Azodisulfonat entsteht, das schon 1925 von KONRAD und PELLENS⁷⁾ auf anderem Wege gewonnen wurde. Sie fanden ferner, daß es mit Wasser zerfällt:



Es leuchtet ein, daß hierbei auch Dithionat, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ sowie Tetrasulfonat $(-\text{O}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3^-)_2$ auftreten kann. Seine geringfügige Bildung bei der weiteren Sulfonierung von Hydrazin-iso-disulfonat sowie der alkalischen Hydrolyse von Hydrazin-trisulfonat verläuft über die Vorstufe des unbeständigen Azo-disulfonats.

Trifft diese Erklärung zu, so sollte Hydrazin-tetrasulfonat auch bei der Oxydation von symmetrischem Hydrazin-disulfonat $-\text{O}_3\text{S} \cdot \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{SO}_3^-$ unter geeigneten Bedingungen entstehen, die in den Händen von

⁷⁾ E. KONRAD u. L. PELLENS, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 135 (1925).

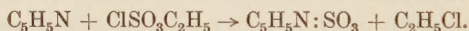
KONRAD und PELLENs zur Isolierung von K-azo-disulfonat, $\text{KO}_3\text{S} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ geführt hat. Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Vermutung. Aus symmetrischem $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ entsteht bei -20 bis -30° neben N_2 , Sulfat und viel Dithionat etwa 10 % an Hydrazin-tetrasulfonat. Damit ist ein ziemlich einfacher Weg zu dieser Verbindung geöffnet. Umsetzung mittels Permutit-Austauscher führt zum sehr leicht wasserlöslichen NH_4 - und zum schwerlöslichen Na-Salz. $\text{Ba}(\text{O}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, 4 H_2O wird auch von heißem Wasser nur schwer aufgenommen.

Die reduzierende Wirkung der Hydrazin-sulfonate nimmt, wie zu erwarten, mit steigender Zahl der eingeführten Sulfogruppen ab. Demgemäß entfärbt Hydrazin-tetrasulfonat weder Jod noch schwach ammoniakalische MnO_4^- -Lösung und scheidet aus $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ kein Ag ab. Sehr rasch tritt hingegen bei den genannten Stoffen mit Hydrazin-mono- und symmetrischem -disulfonat Reaktion ein. Asymmetrisches Hydrazin-disulfonat reduziert $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ nicht, auch nicht Trisulfonat, das sich nur langsam mit J_2 und schwach ammoniakalischer MnO_4^- -Lösung umsetzt. Weitere Untersuchungen sollen die vorstehenden Ergebnisse noch ergänzen.

Versuchsteil

$\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ wurde nach BEHREND⁸⁾ durch Zutropfen von absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zu SO_2Cl_2 im Molverhältnis 1:1 gewonnen. Reinigung durch Vakuumdestillation; $\text{Kp. } 52^\circ$ bei 14 Torr. Ausbeute: 70–80% d. Th.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ wurde etwas abweichend von BAUMGARTEN⁹⁾ hergestellt:



In einen mit Rührer und Tropftrichter ausgestatteten Zweihalskolben (1000 ml), der von Eis/ NaCl -Mischung gekühlt wird, gibt man 300 ml CCl_4 , vermischt mit 97 ml (1,2 Mol) trockenem $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Im Laufe von 1–2 h läßt man unter starkem Rühren 114,5 ml (1 Mol) $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ zutropfen. Dabei scheidet sich farbloses $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ ab. Ist sämtlicher Ester zugefügt, wird abgesaugt und mit kalter 1 n HCl gewaschen, indem man damit das Präparat auf der Nutsche mehrmals verreibt, dann jedesmal absaugt, um so eingeschlossenes $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ zu entfernen. Nach Waschen mit Eiswasser wird auf Ton abgepreßt. Das nahezu quantitativ anfallende Rohprodukt (etwa 156 g) eignet sich, auch wenn es noch etwas feucht ist, gut zur Darstellung von $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$.

Um es für Sulfonierungen in der Schmelze verwenden zu können, wird es unter Kühlung in 200 ml konz. SO_4H_2 gelöst und durch langsame Zugabe von 21 Eiswasser in Form farbloser Blättchen wieder ausgefällt. Man wäscht mit Eiswasser, preßt kurze Zeit auf Ton und trocknet dann scharf im Vakuum über P_2O_5 . Ausbeute 120–130 g (= 80% d. Th.) – So hergestellte Präparate schmelzen über 160° und können bei Ausschluß von Feuchtigkeit lange Zeit aufbewahrt werden.

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde uns freundlicherweise als 84proz. Präparat von den BAYER-Werken in Leverkusen zur Verfügung gestellt.

⁸⁾ R. BEHREND, J. prakt. Chem. **15**, 28 (1876).

⁹⁾ P. BAUMGARTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1166 (1926).

C_5H_5N , $HO_3S-NH-NH-SO_3H$, NC_5H_5 wurde nach KONRAD und PELLENS⁷⁾ gewonnen. Innerhalb 2 h werden in eine Aufschwemmung von 130 g (1 Mol) trockenem, feinpulverisiertem $N_2H_5SO_4H$ in 600 g absol. Pyridin unter Kühlen und Rühren 300 g (2,6 Mol) $ClSO_3H$ eingetroppt. Dann wird unter häufigem kräftigen Schütteln auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich alles zu einer orangegelben, von kleinen Gasblasen durchsetzten, zähen Masse gelöst hat. Nach Abkühlung auf 30–40° gibt man in kleinen Anteilen langsam insgesamt 500 ml Methanol zu, wodurch sich das Pyridiniumsalz in kleinen Nadeln ausscheidet. Nach 2 h Stehen bei 0° wird abgesaugt, mit Methanol, dann Äther gewaschen, endlich im Vakuum getrocknet. Ausbeute: etwa 250 g (= 75% d. Th.). — Die so gewonnenen Präparate waren nahezu Cl- und SO_4 -frei und bedurften keiner weiteren Reinigung.

$HN(SO_3K)_2$ wurde wie folgt hergestellt¹⁰⁾: 445 g (2 Mol) $S_2O_5K_2$ wurden in 1200 ml heißem H_2O gelöst, nach Abkühlung mit 85 g (1 Mol) NO_2K in 200 ml H_2O versetzt und das erzeugte Nitridosulfonat nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Es wurde mit 2 n SO_4H_2 zu einem Brei angerührt, 24 h stehen gelassen, dann abgenutscht. Umkristallisieren aus etwa 1 l schwach NH_3 -haltigem Wasser und Waschen mit Methanol, dann Äther, lieferte reines, verdünnte Jodlösung nicht entfärbendes $HN(SO_3K)_2$. Ausbeute: etwa 170 g (= 67% d. Th.).

$H_2N-O-SO_3H$ wurde nach SOMMER und Mitarbeiter⁶⁾ durch Umsetzung von $(HONH_3)_2SO_4$ mit $ClSO_3H$ bereitet. Die aus dem abgekühlten Gemisch mit absol. Äther gefällte Verbindung eignet sich nach reichlichem Waschen mit absol. Äther gut zur Umsetzung mit $HN(SO_3K)_2$. Ausbeute: 95–98% d. Th. — Die von SOMMER vorgeschlagene Reinigung durch Aufnehmen in absol. CH_3OH , dann Füllen mit $HCCl_3$, gelang uns nicht. Dagegen fanden wir, daß sich durch Lösen in möglichst wenig Wasser und portionsweise Zugabe von viel Eisessig ein sehr reines kristallines Präparat gewinnen läßt. — Auch die uns freundlicherweise von der BASF Ludwigshafen zur Verfügung gestellte Verbindung wurde mit Erfolg verwandt.

Zum späteren Kationenaustausch der erzeugten Hydrazin-sulfonate wurde mit Permutit RS, bezogen von der Permutit AG. Berlin–Duisburg, gearbeitet.

Zur Vorbereitung der Analyse wurden meist die auf der Nutsche befindlichen feuchten Präparate je 3mal mit Methanol, dann Äther gewaschen und im Vakuum über konz. SO_4H_2 oder P_2O_5 getrocknet. — Da Hydrazinsulfonate in der Wärme Hydrolyse erleiden, dürfen sie keiner Wärmebehandlung ausgesetzt werden.

Die N_2H_4 -Bestimmung wurde nach KURTENACKER¹¹⁾ in stark saurer Lösung mit Bromat und Methylorange als Indikator vollzogen. 1 ml 0,1 n BrO_3K entspricht 0,7004 mg N aus N_2H_4 .

Darstellung freier Hydrazin-monosulfosäure und ihrer Salze

In einen (1000 ml) Zweihalskolben gibt man unter äußerer Kühlung mit Eis/NaCl 200 g (2 Mol) 50proz. N_2H_4 , H_2O . Unter kräftigem Rühren trägt man im Laufe einer Stunde 160 g (1 Mol) rohes $C_5H_5N:SO_3$ ein, das sich rasch auflöst. Die Ausbildung von zwei Schichten ist ohne Bedeutung für die weitere Verarbeitung. Ist alles zugegeben, wird filtriert und unter nochmaligem Kühlen langsam 500 ml Eisessig eingerührt. Dabei scheidet sich die hierin unlösliche $H_2N-NH-SO_3H$ aus, während Hydrazinium- und Pyridinium-acetat gelöst bleiben. Man saugt möglichst kalt ab, wäscht erst mit wenig

¹⁰⁾ F. RASCHIG, Liebigs Ann. Chem. **241**, 171 (1887).

¹¹⁾ A. KURTENACKER u. J. WAGNER, Z. anorg. allg. Chem. **120**, 261 (1922).

Eisessig, dann mit Methanol und endlich Äther. Ausbeute: etwa 95 g (= 85% d. Th.). — Auch Hydrazinhydrat mit weniger als 50% Gehalt kann zur Sulfonierung verwandt werden, wenn etwas mehr Eisessig zugefügt wird. So lieferte 25% N_2H_4 , H_2O und 800 ml Eisessig 80% Ausbeute. Für $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$ ber. 25,0% N; gef. 25,0; 25,0%.

Farblose Kristalle, die bei 216° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Ihre kalte wäßrige Lösung ist längere Zeit unersetzt haltbar, während in der Wärme oder bei Anwesenheit freier Mineralsäure schnell Hydrolyse unter SO_4 -Bildung eintritt. Der mit Hg_2^{2+} eintretende farblose Niederschlag zerfällt, besonders rasch im neutralen oder alkalischen Medium, unter N_2 -Entwicklung und Hg-Abscheidung.

Hydrazin-monosulfonate. Mit Hilfe des aus $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ leicht zugänglichen $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba}$, H_2O wurden durch nachfolgende Umsetzung mit Metallsulfaten einige noch unbekannte Salze (Tab. 1) gewonnen. Meist wurden 20 mMol (= 7,6 g) Ba-Salz, gelöst in 20 ml H_2O , mit 20 mMol Me(II)-sulfat, gelöst in 30 ml H_2O , umgesetzt und die von SO_4Ba abzentrifugierte Lösung zur Kristallisation eingeeengt. Nur das Bleisalz wurde durch Lösen von PbO in $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ erzeugt.

Tabelle 1
Me(II)-hydrazin-monosulfonate, $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Me}$, aq

	Kristall- wasser Mol	Analysenwerte in %				Ausbeute — Bemerkungen
		Metall		Stickstoff		
		gef.	ber.	gef.	ber.	
Mg	6	7,0	6,9	15,1	15,8	30—40% sehr hygroskopisch
Zn	4	18,0	18,2	15,5	15,5	76% sehr leicht wasserlöslich
Cd	4	27,6	27,6	13,8	13,8	68% sehr leicht wasserlöslich
Pb	—	48,0	48,3	13,0	13,0	79% im kaltem H ₂ O schwer, leichtlöslich in heißem Wasser
Mn	4	16,0	15,7	15,9	16,0	50% farblos, sehr leicht löslich
Fe	4	16,1	16,0	S 18,4	S 18,3	50% schwach blaugrün
Co	4	16,8	16,7	15,8	15,9	78% etwa 3,5% in kaltem Was- ser löslich, rosafarben
Ni	4	16,5	16,6	15,8	15,9	85% etwa 1,4% in kaltem Was- ser löslich, hellblau; was- serfrei grün

Darstellung von Hydrazin-iso-disulfonaten

$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$. 152 g (0,6 Mol) $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ und 73 g (1,3 Mol) KOH werden in 480 ml Wasser gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 68 g (0,6 Mol) $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ in 120 ml Wasser gleicher Temperatur versetzt. Unter mehrmaligem Umschütteln läßt man das Gemisch 2–3 h im Eisbad und dann 2–3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Schließlich werden 28 g (0,5 Mol) KOH eingetragen, abgekühlt, das rohe Hydrazin-iso-disulfonat durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und aus etwa 800 ml 1 n KOH umkristallisiert. Ausbeute: 80–90 g (= 50–56% d. Th.). Für $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ ber.: N 10,4; S 23,9; K 29,1%; gef.: 10,4; 10,4; 23,6; 29,1%. — In kaltem Wasser schwerlöslich

Prismen, die im Gegensatz zum symmetrischen Isomeren mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung eine farblose Fällung geben.

$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, 2 H_2O . In je 600 ml heißem Wasser werden 54 g (0,2 Mol) $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ und 274 g (1 Mol) $(\text{H}_3\text{C} \cdot \text{COO})_2\text{Ba}$, H_2O gelöst und die Lösungen bei 60–70° zusammengegeben. Bei rascher Abkühlung fällt das Bariumsulfat in kleinen, sonst in großen farblosen Blättchen aus. Ausbeute: 65 g (= 90% d. Th.). Für $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, 2 H_2O ber.: N 7,7; S 17,6; Ba 37,8; H_2O 9,9%; gef.: 7,7; 17,3; 37,8; 9,8%. Nur ein völlig trockenes Präparat hält sich längere Zeit; die quadratischen Blättchen lösen sich etwa ebenso schwer in Wasser wie die symmetrische Verbindung und zersetzen sich schließlich unter Entstehung von $\text{N}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}$ und SO_4Ba .

$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$. a) 36,4 g (0,1 Mol) feinkristallines $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, 2 H_2O und 13,2 g (0,1 Mol) $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ werden mit 0,5 ml konz. Ammoniak und 100 ml Wasser über Nacht auf der Maschine geschüttelt. Aus dem klaren Filtrat wird mit etwa 350 ml Methanol das NH_4 -Salz gefällt. Ausbeute: 18–20 g (= 81–88% d. Th.).

b) Eine wäßrige, schwach NH_3 -haltige Lösung von 5,4 g (20 mMol) $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ wird 4mal mit je 50 g NH_4^+ -gesättigtem Permutit RS etwa 10 Minuten geschüttelt und die Lösung unter ständigem Zutropfen von wäßrigem NH_3 auf dem Wasserbad eingedunstet. Beim Abkühlen der heißgesättigten Lösung kristallisiert das NH_4 -Salz aus. Ausbeute: 3–3,5 g (= 70% d. Th.). Für $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ ber.: $\text{N}_{\text{N}_2\text{H}_4}$ 12,4; N_{NH_4} 12,4; S 28,3%; gef.: 12,4; 12,4; 12,2; 28,1%.

Farblose, in Wasser sehr leichtlösliche Kristalle, die beim Erhitzen unter geringer Zersetzung in symmetrisches Disulfonat übergehen: 4,5 g (20 mMol) $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ wurden im Reagenzglas mit Thermometer im Schwefelsäurebad langsam erhitzt. Bei ungefähr 150° entstand ein zäher, von Gasblasen durchsetzter Brei. Die Temperatur von 150° wurde unter zeitweisem Umrühren 30 Minuten gehalten, dann abgekühlt und mit 10 ml 2 n NH_3 aufgenommen. Nach Zugabe von 5 g $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{K}$ in 10 ml Wasser wurde abgekühlt und die erhaltenen Kristalle mit wenig Eiswasser gewaschen. Ausbeute: 4,3 g (= 75% d. Th.). Für $\text{KO}_3\text{S}-\text{HN}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{K}$, H_2O ber.: N 9,8; S 22,3%; gef.: 9,8; 9,8; 22,2%. — Die wäßrige Lösung gab mit Hg_2^{2+} die zu erwartende gelbe, unbeständige Fällung.

$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_2$. a) 7,3 g (20 mMol) feinkristallines $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$, 2 H_2O werden mit 2,8 g (20 mMol) SO_4Na_2 und etwa 50 ml schwach NaOH -haltigem Wasser über Nacht geschüttelt. Die klare Lösung wird auf dem Wasserbad auf wenige ml eingedunstet, der bei Abkühlung entstehende Kristallbrei auf Ton abgepreßt und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Ausbeute: 3–3,5 g (= 70% d. Th.).

b) eine wäßrige, schwach NaOH -haltige Lösung von 5,4 g (20 mMol) $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ wird 4mal mit je 50 g Na^+ -gesättigtem Permutit RS etwa 10 Minuten geschüttelt und die Lösung nach a) aufgearbeitet. Ausbeute: 3–3,5 g (= 70% d. Th.). Für $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ ber.: N 11,9; Na 19,5; S 27,1%; gef.: 12,0; 11,9; 19,5; 26,8%. — Die farblosen Kristalle lösen sich sehr leicht in Wasser.

$[\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})(\text{SO}_3)]_2\text{Hg}_2^{\text{I}}$. Bei etwa 10° läßt man unter Rühren zu 5,4 g (20 mMol) $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ in 200 ml Wasser eine filtrierte Lösung von 6,7 g (= 12 mMol) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, 2 H_2O in 200 ml Wasser tropfen. Die ausgefallenen, wie Perlmutter glänzenden Blättchen werden rasch abgesaugt, mit wenig Eiswasser, dann Methanol, endlich Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8,2 g (= 95% d. Th.). Für $[\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})(\text{SO}_3)]_2\text{Hg}_2^{\text{I}}$ ber.: Hg 46,7; S 14,9; K 9,1%; gef.: 46,6; 46,8; 14,8; 9,2%. — Die Blättchen sind in verd. Mineralsäuren löslich und zerfallen mit Wasser langsam unter Gasentwicklung und Hg -Abscheidung.

Gewinnung von Hydrazin-trisulfonaten

H

$\text{KO}_3\text{S}-\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, H_2O . 11,3 g (50 mMol) $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ und 15,9 g (100 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ werden gut verrieben, nach nochmaliger scharfer Trocknung im Vakuum über P_2O_5 in ein großes Reagenzglas gedrückt. Es wird locker mit einem Kork verschlossen, durch den ein Thermometer führt. Beim langsamen Erhitzen im Schwefelsäurebad beginnt das Gemisch bei 100° zu sintern, bei etwa 130° liegt ein zäher Brei vor, der wegen thermischer Zersetzung des Hydrazin-disulfonats dauernd SO_2 und N_2 entwickelt. Man hält 130° etwa 20 Minuten und rührt dabei mit dem Thermometer, um Übersäumen zu verhindern. Der anfänglich zähe Brei geht in eine von vielen Gasblasen durchsetzte Schmelze über, die man schließlich abkühlt und mit einer Lösung von 5 ml konz. Ammoniak in 45 ml Wasser aufnimmt. Dabei wird geschüttelt, um örtlich saure Reaktion der Lösung zu vermeiden. Dann gibt man das Ganze in 30 g $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{K}$, gelöst in 50 ml Wasser, spült mit 20 ml Wasser nach und läßt anfänglich bei Raumtemperatur, später unter Kühlung kristallisieren.

Die abgeschiedenen Kristalle löst man warm in 100 ml 0,5proz. KOH und filtriert. Die erkaltende Lösung hält man 30 Minuten bei $30-35^\circ$ und trennt 0,1–0,2 g ausgefallenes $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, H_2O ab.

Das Filtrat bleibt über Nacht bei etwa 10° stehen; das Ausgeschiedene kristallisiert man aus etwa 30 ml schwach NH_3 -haltigem Wasser um. Eine Lösung des Präparats soll mit Hg_2^{2+} keine gelbe Fällung geben. Andernfalls muß nochmals umkristallisiert werden. Ausbeute: etwa 5 g (= 25% d. Th.). Für $\text{KO}_3\text{S}-\text{HN}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, H_2O ber.: N 6,9; K 29,0; S 23,8%; gef.: 6,9; 6,9; 28,8; 23,5%.

Farblose, rechteckige Tafeln, die sich in kaltem Wasser schwer lösen. Die erst neutrale wäßrige Lösung erleidet beim Erwärmen rasch Hydrolyse. Sie tritt auch in alkalischer Lösung mehr oder weniger schnell je nach $[\text{OH}^-]$ und Temperatur ein. Beim Umkristallisieren muß daher möglichst schnell gearbeitet werden.

$\text{NH}_4\text{O}_3\text{S}-\text{HN}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$. 4,1 g (10 mMol) $\text{KO}_3\text{S}-\text{HN}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, H_2O werden mit 0,5 ml konz. Ammoniak in 50 ml Wasser versetzt und 4mal mit je 40 g NH_4^+ -gesättigtem Permutit RS geschüttelt. Aus dem Filtrat fällt man durch portionsweise Zugabe von insgesamt 300 ml Methanol das NH_4 -Salz aus. Ausbeute: 2,5 g (= 76% d. Th.). Für $\text{NH}_4\text{O}_3\text{S}-\text{HN}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ ber.: $\text{N}_{\text{N}_2\text{H}_4}$ 8,7; N_{NH_4} 13,0; S. 29,7%; gef.: 8,7; 8,7; 13,0; 12,9; 29,1%.

Die farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Kristalle schmelzen bei etwa 200° unter Zersetzung. Versuche, dieses NH_4 -Salz mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{SO}_3$ weiter zu sulfonieren, lieferten nur 0,1 g (= 1% d. Th.) Hydrazin-tetrasulfonat. Löslichkeit, Kristallform, die bei 5% N liegenden Werte sowie das bei der Hydrolyse entstehende Hydrazin und Sulfat zeigten einwandfrei, daß $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, H_2O vorlag.

Darstellung von Hydrazin-tetrasulfonat

$(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, H_2O . Eine Lösung von 105 g (0,3 Mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{HO}_3\text{S}-\text{HN}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$, NC_5H_5 in 90 ml 2proz. NaOH wird in einem mit Rührer, Tropftrichter und Gasableitung versehenen 1-l-Dreihalskolben mit Aceton/Trockeneis bei etwa -25° eingefroren. Im Laufe einer Stunde läßt man unter heftigem Rühren eine ClONa -Lösung, bereitet aus 72 g (1,8 Mol) NaOH, 360 ml H_2O und 32 g Cl_2 (0,45 mol d. s. 50% Überschuß bezogen auf das Sulfonat) eintropfen, wobei die Außentemperatur -40° betragen soll. Das Gemisch färbt sich unter Gasentwicklung zitronengelb und schließlich orangerot. Nach beendetem Eintropfen entfernt man das Kältebad, rührt 30 Minuten bei Zimmertemperatur, gibt dann eine Lösung von 60 g K-acetat in 300 ml Wasser zu und erwärmt

das Ganze auf 15–20°. Jetzt rührt man nochmals 30 Minuten, saugt ab, wäscht das rohe Tetrasulfonat mit 20 ml 2 n KOH und kristallisiert aus etwa 500 ml schwach ammoniakalischem Wasser um. Ausbeute: etwa 8 g (= 10% d. Th.). Für $(\text{K}_2\text{O}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, H_2O ber.: 5,36; K 29,9; S 24,5%; gef.: 5,37; 5,37; 29,8; 24,5%. Farblose, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Prismen.

Steht kein Trockeneis zur Verfügung, so kann man mit 0,1 Mol statt 0,3 Mol Hydrazin-disulfonat in einer guten Eis-Kochsalzmischung arbeiten, wobei man die Eintropfzeit der ClONa-Lösung auf 1,5–2 h ausdehnt.

Zur annähernden Bestimmung sämtlicher bei der Reaktion entstehenden S-Verbindungen wurde ein Ansatz mit 0,1 Mol Hydrazin-disulfonat nach der Umsetzung untersucht. Rohausbeute an Tetrasulfonat: etwa 3,2 g. Das Filtrat davon wurde auf 500 ml aufgefüllt.

a) Eine Probe lieferte, mit kalter 2 n HCl und BaCl_2 versetzt, viel SO_2 und SO_4Ba ; es ist also reichlich Sulfid und Sulfat vorhanden.

b) 200 ml wurden mit 30 ml 2 n KOH auf etwa 50 ml eingedunstet und die abgeschiedenen Kristalle aus wenig Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 2 g. — Farblose, in Wasser mit neutraler Reaktion leicht lösliche Blättchen, die mit BaCl_2 keine Fällung geben. Beim Erhitzen mit Mineralsäure entsteht Sulfat und SO_2 , aber nach Zugabe von Salizylaldehyd-Lösung kein Aldazin, folglich liegt kein Hydrazinsulfonat vor, sondern $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; K ber.: 32,8, gef. 33,2%.

c) 10 ml wurden mit 10 ml konz. NO_3H versetzt, 30 Minuten zum Sieden erhitzt, verdünnt und SO_4Ba gefällt. Auswaage: 772 mg SO_4Ba = 106 mg S; sie entspricht sämtlichem im Filtrat enthaltenen Schwefel.

d) 20 ml wurden verdünnt, 1 ml Perhydrol zugegeben, nach kurzem Stehen mit 2 n HCl angesäuert und vorhandenes Sulfat in der Kälte gefällt. Auswaage: 717 mg SO_4Ba = 99 mg S; dies entspricht dem im Filtrat vorhandenen Sulfid- und Sulfat-S.

Nimmt man an, daß die aus (c–d) errechnete S-Menge dem (auch präparativ erfaßten) Dithionat zukommt, so ergibt sich folgende S-Verteilung auf die einzelnen Verbindungen, die bei der Tetrasulfonat-Gewinnung entstehen:

0,8 g = 12,5% S im Hydrazin-tetrasulfonat

2,5 g = 39,0% S im Sulfid und Sulfat

2,8 g = 43,8% S im Dithionat

6,1 g = 95,3% S wiedergefunden.

Eingesetzt wurden 6,4 g S in 0,1 Mol Py, $\text{HO}_3\text{S}-\text{HN}-\text{NH}-\text{SO}_3\text{H}$, Py mit 19,4% S; es wurden also 95,3% S wiedergefunden.

$(\text{NH}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$, 2 H_2O . 5,2 g (10 mMol) $(\text{K}_2\text{O}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, H_2O werden mit einer Lösung von 1 ml konz. Ammoniak in 100 ml Wasser und 100 g NH_4^+ -gesättigtem Permutit RS versetzt, im Wasserbad auf 50° erwärmt und dabei 10 Minuten geschüttelt. Ohne weitere Erwärmung schüttelt man das Filtrat noch 3mal mit je 50 g frischem Permutit RS und dampft unter ständigem, tropfenweisem NH_3 -Zusatz ein. Die heiß gesättigte Lösung kühlt man ab, befreit die Kristalle durch Pressen auf Ton von der Mutterlauge und trocknet kurze Zeit im Vakuum über P_2O_5 . Ausbeute: 3,5 g (= 77% d. Th.). Farblose, sehr leicht lösliche Kristalle. Für $(\text{NH}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$, 2 H_2O ber.: $\text{N}_{\text{N}_4\text{H}_4}$ 6,14; N_{NH_3} 12,3; S 28,1%; gef.: 6,13; 12,1; 27,9%.

$(\text{NaO}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, 4 H_2O . a) 2,3 g (5 mMol) $(\text{NH}_4\text{O}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$, 2 H_2O werden mit einer Lösung von 1 g (25 mMol) NaOH in etwa 20 ml Wasser versetzt. Man dunstet auf dem Wasserbad ein, bis die Lösung nicht mehr nach NH_3 riecht, kühlt

zur völligen Kristallisation ab und trocknet nach Abpressen auf Ton über P_2O_5 . Ausbeute: 2,4–2,5 g (= 96% d. Th.).

b) 5,2 g (10 mMol) $(KO_3S)_2N-N(SO_3K)_2$, H_2O werden mit 50 ml schwach NaOH-haltigem Wasser und 100 g Na^{1-} -gesättigtem Permutit RS auf 50° erwärmt und 10 Minuten geschüttelt. Das Filtrat behandelt man 3mal in der Wärme mit je 50 g frischem Permutit und dunstet die verbleibende Lösung auf etwa 10 ml ein. Ausbeute: etwa 4,5 g (= 88% d. Th.) in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Kristalle. Für $(NaO_3S)_2N-N(SO_3Na)_2$, 4 H_2O ber.: N 5,47; Na 17,9; S 25,0%; gef.: 5,47; 17,9; 24,8; 25,0%.

$Ba(O_3S)_2N-N(SO_3)_2Ba$, 4 H_2O . 2,6 g (5 mMol) $(NaO_3S)_2N-N(SO_3Na)_2$, 4 H_2O werden in 400 ml warmem Wasser gelöst und mit einer warmen Lösung von 10 g (40 mMol) $BaCl_2$, 2 H_2O in 100 ml Wasser versetzt. Aus der anfänglich klaren, übersättigten Lösung kristallisiert nach kurzer Zeit das Ba-Salz. Ausbeute: 3,4 g (= 98% d. Th.); auch in heißem Wasser sehr schwer lösliche Kristalle. In gleicher Ausbeute entsteht die Verbindung auch aus dem NH_4 -hydrazin-tetrasulfonat mit $BaCl_2$. Für $Ba(O_3S)_2N-N(SO_3)_2Ba$, 4 H_2O ber.: N 4,03; Ba 39,5; S 18,5%; gef. 4,04; 39,5; 18,2%. — Die farblosen, auch in heißem Wasser sehr schwer löslichen Kristalle ließen sich wie das Na-Salz in der Trockenpistole bei 110° und 10^{-3} Torr nicht ohne Zersetzung entwässern.

Hydrolyse der Hydrazin-sulfonate

a) in saurer Lösung:

Gibt man zur neutralen, wäßrigen Lösung eines Hydrazinsulfonates einige Tropfen 2 n HCl und $BaCl_2$, so scheidet sich in der Kälte langsam, schnell in der Hitze, $BaSO_4$ ab. Beständiger ist $H_2N-NH-SO_3H$, deren kalte wäßrige Lösung bei Abwesenheit überschüssiger Mineralsäure einigermaßen haltbar ist.

b) in alkalischer Lösung:

$H_2N-NH-SO_3K$: Etwa 0,5 g (etwa 3 mMol) $H_2N-NH-SO_3K$ und 20 ml 2 n KOH wurden im Rundkölbchen mit aufgesetztem Gaseinleitungsrohr und Kugelhühler im langsamen N_2 -Strom 2 h zum Sieden erhitzt und die abziehenden Gase durch 2 n SO_4H_2 geleitet. Danach ließ sich in der Säure NH_4^+ nachweisen. Die Lösung im Kolben wurde mit 2 n $H_3C \cdot CO_2H$ und $BaCl_2$ versetzt. Die geringe abfiltrierte Fällung erwies sich als SO_3Ba . Unter Bildung von wenig NH_3 und Sulfit war beim Hydrazin-monosulfonat zu etwa 3% Hydrolyse eingetreten.

$KO_3S-HN-NH-SO_3K$, H_2O . Im Erlenmeyer wurden 580,7 mg (etwa 2 mMol) $KO_3S-HN-NH-SO_3K$, H_2O eingewogen und mit 30 ml einer Lösung von 112 g (2 Mol) KOH und 50 g Glycerin in 1 l Wasser 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Das Glycerin verhinderte dabei die Autoxydation von Sulfit. Unter Gasentwicklung trat Zersetzung ein. Die erkaltete Lösung wurde auf 250 ml aufgefüllt; sie enthielt viel Sulfit, aber kein Sulfat und Hydrazin. Angewandt 128 mg S; gef.: 128 mg S als Sulfit.

$H_2N-N(SO_3K)_2$. Wie vorher wurden 597,7 mg (2,23 mMol) $H_2N-N(SO_3K)_2$ eingewogen und mit 30 ml obiger 2 n KOH etwa 2 h am Rückfluß gekocht. Etwas langsamer als beim symmetrischen Isomeren trat auch hier unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Die erkaltete Lösung wurde auf 250 ml aufgefüllt und volumetrisch untersucht. Angewandt 142,6 mg S; gef.: 141,5 mg S als Sulfit.

$KO_3S-HN-N(SO_3K)_2$, H_2O . In ein Becherglas wurden 2,15 g (etwa 5 mMol) Trisulfonat eingewogen, mit 50 ml 2 n KOH versetzt und langsam erhitzt. Unter schwacher Gelbfärbung und Gasentwicklung trat bereits bei 50° Reaktion ein. Mit Beendigung der Gasentwicklung war auch die Lösung wieder farblos. Nach kurzem Aufkochen wurde

auf Raumtemperatur gebracht und von 0,05 g gebildeten Kristallen abgetrennt. Sie erwiesen sich als Tetrasulfonat. Im Filtrat war viel Sulfid und Sulfat vorhanden. Es wurde im Eisschrank weiter abgekühlt und das Abgeschiedene aus wenig Wasser umkristallisiert. Ausbeute: etwa 0,3 g farblose, sehr leicht lösliche Blättchen, die sich als $\text{S}_2\text{O}_6\text{K}_2$ erwiesen. Für $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ber.: 32,8% K; gef.: 32,8%.

$(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2, \text{H}_2\text{O}$. 457,5 mg (etwa 1 mMol) Tetrasulfonat wurden mit 20 ml 2 n KOH zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Ein Teil des Tetrasulfonats blieb auch in der Hitze ungelöst. Nach dem Abkühlen wurde durch eine gewogene Fritte gesaugt, mit einigen Tropfen Wasser, dann Methanol, endlich Äther gewaschen und getrocknet. Auswaage: 449,6 mg; das Produkt erwies sich hinsichtlich Kristallform, Löslichkeit und N-Gehalt mit dem Ausgangsmaterial identisch. Im Filtrat ließ sich weder Sulfid noch Sulfat erkennen.

Oxydationsbeständigkeit der Hydrazin-sulfonate

a) Gegen J_2/KJ : Die etwa 1proz., wäßrigen Lösungen der verschiedenen Kalium-sulfonate des Hydrazins bzw. des NH_4 -tetrasulfonats wurden bei Raumtemperatur mit einigen Tropfen verd. J_2/JK -Lösung versetzt. Die Lösungen des Mono-, Di- und Isodisulfonats entfärbten die Jodlösung augenblicklich, die des Trisulfonats erst in 20 Minuten und die Tetrasulfonatlösung überhaupt nicht.

b) Gegen KMnO_4 in schwach NH_3 -haltiger Lösung: Zu den ungefähr 1proz. Lösungen der fünf Hydrazin-sulfonate in schwach NH_3 -haltigem Wasser wurden bei Raumtemperatur einige Tropfen stark verd. KMnO_4 -Lösung gegeben. Wiederum reagierte Mono-, Di- und Isodisulfonat sofort, Trisulfonat erst innerhalb einer Stunde, während Tetrasulfonat noch nach 24 h keine Reaktion zeigte.

c) Gegen $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$: Die wie vorher bereiteten Lösungen der Sulfonate wurden mit einigen Tropfen verd. NO_3Ag -Lösung versetzt. Mono- und Disulfonat lieferten augenblicklich metallisches Ag; die Lösungen des Isodi-, Tri- und Tetrasulfonats zeigten auch nach 24 h keine Einwirkung.

Für Sachbeihilfen aus ERP-Mitteln sowie Zuwendungen aus dem Fonds der Chemie zur Unterstützung dieser Arbeit, danken wir aufrichtig. — Es ist uns ein Bedürfnis, den Dank auch nachzuholen für die der Arbeit „Über Quecksilber(II)-imino-halogenide“, diese Zeitschrift 289, 5 (1957), gewährte Beihilfe.

Erlangen, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1957.

LEBENS LAUF

Am 1. Dezember 1929 wurde ich als Sohn der Eheleute Georg und Lore Tischer zu Nürnberg geboren. Vom April 1936 bis Juli 1940 besuchte ich die Volksschule in der Reutersbrunnen-Straße. Im Herbst 1940 trat ich in die Dürer-Oberreal-Schule ein. Nach Totalfliegerschaden im August 1943 besuchte ich die Oberrealschule in Hersbruck, wo ich im Juni 1948 das Abitur machte. Bis zum Beginn meines Hochschulstudiums an der Universität Erlangen im Sommersemester 1949 war ich im chem. Labor eines Nürnberger Betriebes tätig. Am 11. Juli 1952 unterzog ich mich mit Erfolg der Diplom-Chemiker-Vorprüfung und legte am 6. Mai 1954 das mündliche Examen der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Die Diplomarbeit und die vorliegende Arbeit zur Erlangung des Doktorgrades führte ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen aus. Dort war ich von Juli 1954 bis März 1956 wissenschaftliche Hilfskraft und versah bis März 1957 die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten. Seit Dezember 1954 bin ich verheiratet und habe einen Sohn.

